Inhibiteurs de corrosion

par **Christian FIAUD**
Docteur ès Sciences Physiques
Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie
Laboratoire de Corrosion de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

1.	**Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion**	COR 1 005 - 2
1.1	Conditions d'utilisation	— 2
1.2	Fonctions essentielles	— 2
1.3	Utilisations industrielles courantes	— 2
2.	**Mode d'action des inhibiteurs de corrosion**	— 2
2.1	Généralités	— 2
2.2	Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	— 3
	2.2.1 Adsorption des inhibiteurs organiques	— 3
	2.2.2 Mécanismes de protection de la surface métallique	— 4
2.3	Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique	— 6
	2.3.1 Inhibition par renforcement de la couche d'oxyde	— 6
	2.3.2 Formation de produits insolubles	— 7
3.	**Classes d'inhibiteurs**	— 7
3.1	Inhibiteurs organiques	— 7
	3.1.1 Composés organiques azotés	— 8
	3.1.2 Composés organiques soufrés	— 9
	3.1.3 Composés organiques contenant de l'oxygène	— 9
	3.1.4 Huiles solubles	— 10
3.2	Inhibiteurs inorganiques	— 10
	3.2.1 Inhibiteurs passivants	— 10
	3.2.2 Inhibiteurs non passivants formant des composés peu solubles	— 11
3.3	Inhibiteurs particuliers	— 12
	3.3.1 Inhibiteurs des revêtements organiques	— 12
	3.3.2 Inhibiteurs en phase vapeur	— 13
4.	**Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion**	— 13
4.1	Mesure du potentiel de corrosion	— 13
4.2	Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel	— 13
4.3	Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion	— 13
4.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique	— 13
5.	**Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion**	— 14
6.	**Conclusion**	— 14
	Références bibliographiques	— 14

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). À l'inverse, certains composés,

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène = ***scavengers****). Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).*

1. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

1.1 Conditions d'utilisation

■ Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme **unique moyen de protection** :

— soit comme protection **permanente** ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [3] ;
— soit comme protection **temporaire** pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est *a priori* plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

■ Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être **combiné à un autre moyen de protection** : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

1.2 Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur doit :

— abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
— être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
— être stable aux températures d'utilisation ;
— être efficace à faible concentration ;
— être compatible avec les normes de non-toxicité ;
— être peu onéreux.

1.3 Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

— le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
— l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
— la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
— l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Nous établirons d'abord quelques généralités sur le comportement des inhibiteurs, qui seront étayées par quelques exemples ponctuels, puis nous examinerons plus en détail les grandes classes d'inhibiteurs.

2.1 Généralités

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

— la corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique) ;
— l'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal ou dans la zone contiguë à celle-ci).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

— l'**interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif** ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;
— le **renforcement d'une barrière préexistante**, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

— la **formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur** et **une ou plusieurs espèces du milieu corrosif**, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques de pH du milieu.

2.2 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [4] [5].

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

2.2.1 Adsorption des inhibiteurs organiques

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

2.2.1.1 Liaison électrostatique

Les caractéristiques d'une telle liaison vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

Charge de la surface

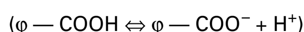
Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (E_{zc}) : à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la charge de celui-ci est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de E_{zc} vers des potentiels respectivement positifs ou négatifs.

La connaissance de E_{zc} doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être, dans certaines limites, fonction de la quantité $E_{corr} - E_{zc}$, où E_{corr} est le potentiel de corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur.

Malheureusement, la détermination expérimentale du potentiel de charge nulle d'un métal est très hasardeuse, et les valeurs trouvées dans la bibliographie sujettes à caution. Par exemple, dans le cas du fer en milieu sulfurique, on trouve $E_{zc} = -0{,}37$ V/ENH (électrode normale à hydrogène), ou – 0,7 à – 0,8 V/ENH [1].

Charge de l'inhibiteur

L'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule :



$$(\varphi - COOH \Leftrightarrow \varphi - COO^- + H^+)$$

ou de sa protonation ($R{-}NH_2 + H^+ \Leftrightarrow RNH_3^+$). L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement.

L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Ainsi, l'adsorption d'ions Cl^- facilite celle d'ammoniums quaternaires RNH_3^+ [1].

Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est sa « quasi-réversibilité ». Un inhibiteur agissant de cette façon pourra toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergique de la surface, etc.

2.2.1.2 Liaison chimique

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur (figure **1**). Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote) [6]. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O.

2.2.1.2.1 Influence de la structure de la molécule

La relation entre la nature des substituants sur un composé organique et l'efficacité inhibitrice des molécules obtenues a fait l'objet de nombreux travaux, dont les résultats ne sont pas toujours en accord. Quelques relations entre propriétés physiques des molécules et pouvoir inhibiteur ont tout de même pu être établies :

— les **constantes de Hammett et de Taft**, utilisées dans le cas de la chimie organique en solution, peuvent parfois être reliées à l'efficacité inhibitrice d'une substance organique (cf. article *Cinétique chimique générale. Cinétique expérimentale* [J 1 100] dans le traité Génie des procédés et références [7] [8]). Dans d'autres cas cependant, de telles relations n'existent pas [9] ;
— un **facteur d'hydrophobicité** peut être attribué à une molécule organique (§ 3.1.1.1.3) et contribuer à l'effet d'inhibition (figure **1**) ;
— enfin, on a parfois relié la force d'interaction entre centre actif de la molécule inhibitrice et atome (ou ion) métallique de surface en utilisant le concept développé pour les interactions entre molécules par Pearson (cf. article *Catalyse de coordination* [J 1 220] dans le traité Génie des procédés et référence [10]) : **concept HSAB** (*hard and soft acids and bases*) de bases (B) et d'acides (A) durs (D) ou mous (M). Le métal, suivant son degré d'oxydation, se comporte comme l'un des réactifs (BD, BM, AD ou AM) et donnera des interactions plus fortes avec les espèces conjuguées (AM <–> BM ou AD <–> BD).

2.2.1.2.2 Influence de la charge de surface

Au contraire de ce qui a été dit dans le cas des espèces organiques chargées électriquement, l'efficacité de l'adsorption des molécules organiques neutres tend à être maximale au voisinage du potentiel de charge nulle :

— la mouillabilité de la surface est minimale à ce potentiel ;
— lorsque la double couche ionique existe, les molécules organiques inhibitrices se trouvent déplacées par les molécules d'eau du solvant, de forte constante diélectrique, attirées par le champ électrique.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

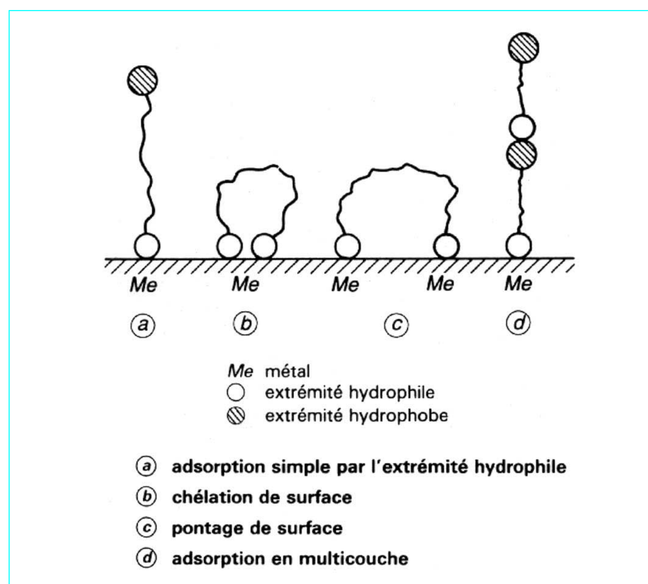


Figure 1 – Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

2.2.1.3 Liaison π

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

Exemple : amines aromatiques, qui se trouvent en solution sous forme RNH_3^+ (R : noyau aromatique).

2.2.1.4 Complexes de surface

Les complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage : figure **1**) [12] [13].

2.2.1.5 Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc à envisager en milieu pas trop acide.

2.2.2 Mécanismes de protection de la surface métallique

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre adsorption de l'inhibiteur sur le métal et ralentissement du processus de corrosion.

Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées :

— un effet de blocage de la surface, sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes ;

— un effet énergétique, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles ; l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox (inhibiteur secondaire).

2.2.2.1 Blocage non réactif de la surface

Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante.

L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre). Le taux de recouvrement θ ($0 \leqslant \theta \leqslant 1$) est alors :

$$\theta = \gamma / \gamma_s$$

où γ représente le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice, et γ_s le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation).

L'intensité ou la densité du courant anodique ou cathodique mesurée dans des conditions de surtension donnée appliquée à l'électrode métallique en présence d'inhibiteur est fonction de l'intensité ou de la densité de courant mesurée dans les mêmes conditions de surtension en l'absence d'inhibiteur et de la proportion de surface non recouverte :

$$(i_\pm)_{inh} = (1 - \theta) i_\pm \qquad (1)$$

L'effet de blocage peut, dans d'autres cas, être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques et l'on écrira par exemple dans le premier cas :

$$\theta = \gamma / \gamma_{a,\,s}$$

avec $\gamma_{a,\,s} < \gamma_s$.

Dans ce cas, l'aire de la portion de surface active n'étant pas connue, des relations telles que (1) pourront être écrites en intensité, mais pas en densité de courant.

Remarque importante : la relation (1) suppose deux hypothèses qui ne sont pas nécessairement vérifiées :

— la vitesse de corrosion est supposée nulle sous la couche formée par l'inhibiteur (recouvrement θ) ; il peut cependant subsister un faible courant i' au travers de la couche, et (1) doit alors être réécrit :

$$(i_\pm)_{inh} = (1 - \theta) i_\pm + \theta i' \qquad (2)$$

— la vitesse de corrosion est supposée rester la même qu'en absence d'inhibiteur aux endroits non recouverts par celui-ci. Si cette vitesse est modifiée et devient i'', il faut réécrire (1) (cas d'un blocage réactif) :

$$(i_\pm)_{inh} = (1 - \theta) i'' \qquad (3)$$

ou

$$(i_\pm)_{inh} = (1 - \theta) i'' + \theta i' \qquad (4)$$

- **Détermination du taux de recouvrement θ par l'inhibiteur**

Une des conséquences intéressantes de la non-modification des réactions élémentaires anodique et cathodique de corrosion du métal en présence d'inhibiteur est la conservation des pentes de Tafel correspondant à ces réactions (cf. article *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages* dans le présent traité).

L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence d'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface et de la possibilité d'appliquer la relation (1) qui permet la détermination de θ. À partir des valeurs de θ, il est possible d'accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et de calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

Remarque : comme cela a été déjà souligné, l'application de la relation (1) doit être faite avec beaucoup de précautions.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

■ **Isothermes d'adsorption**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes.

● **Langmuir**

Les constantes de vitesse chimiques des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement θ. Il n'y a pas d'interaction entre espèces adsorbées à la surface.

L'équation de l'isotherme est :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \mathrm{B}C_\mathrm{i} \qquad \textbf{(5)}$$

avec B constante d'équilibre d'adsorption,

θ taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$),

C_i concentration de l'inhibiteur.

● **Temkin**

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ : les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ. Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées.

L'équation de l'isotherme est :

$$\frac{\exp(\mathrm{a}\theta)-1}{1-\exp[-\mathrm{a}(1-\theta)]} = \mathrm{B}C_\mathrm{i} \qquad \textbf{(6)}$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées. Dans ce cas, $0{,}2 \leqslant \theta \leqslant 0{,}8$.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

2.2.2.2 Action de l'inhibiteur par modification des cinétiques réactionnelles

2.2.2.2.1 Modification de la cinétique de réduction cathodique

Lors de son incorporation dans la double couche électrique existant à la surface du métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur va modifier la distribution des charges, donc des potentiels, en particulier du potentiel Φ_2 (potentiel au plan externe d'Helmholtz) (figure **2**).

Or les variations d'énergie de l'ion H^+ qui vont accompagner sa réduction à la surface sont fonction, non pas du potentiel E du métal, mais de la différence $E - \Phi_2$, et l'intensité partielle de réduction doit s'écrire, en toute rigueur :

$$i_\mathrm{H} = n_\mathrm{H} F k_\mathrm{H} [\mathrm{H}^+]_\mathrm{el} \exp\left(-\frac{Z_\mathrm{H} F \Phi_2}{RT}\right) \exp\left[\frac{(\alpha_\mathrm{H}-1)\, n_\mathrm{H} F}{RT}(E-\Phi_2)\right] \qquad \textbf{(7)}$$

avec k_H constante de vitesse de la réaction de réduction de l'ion H^+ en présence de catalyseur,

$[\mathrm{H}^+]_\mathrm{el}$ concentration à l'électrode (au plan externe de la couche diffuse),

α_H coefficient de transfert de charge de la réaction cathodique,

n_H nombre d'électrons échangés dans la réaction,

Z_H nombre de charges élémentaires portées par H,

F constante de Faraday (≈ 96 500 C/mol),

R constante molaire des gaz [8,314 J/(mol · K)].

de sorte que toute modification de Φ_2 entraînera une modification de i_H. Par exemple, si l'inhibiteur est adsorbé sous forme cationique, il déplacera Φ_2 vers des valeurs positives, la surtension cathodique

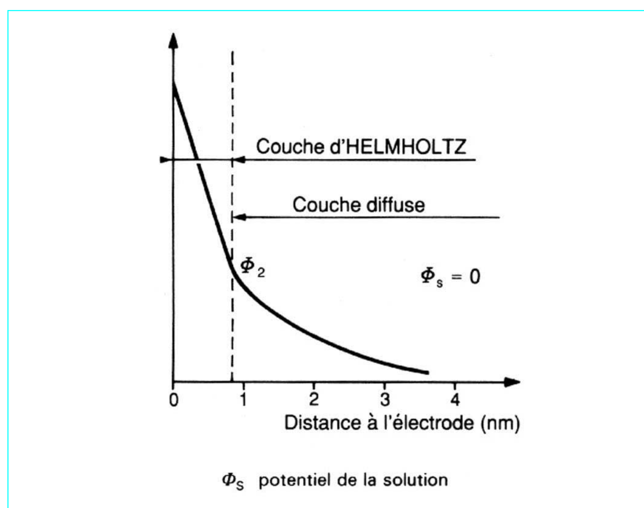
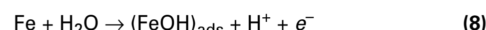


Figure 2 – Potentiel Φ_2 au plan externe d'Helmholtz

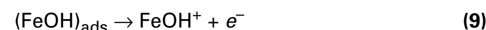
sera augmentée ou i_H diminué. En revanche, un anion augmentera i_H et se comportera comme un accélérateur de la corrosion, du moins si l'on ne prend en compte que l'effet dû à la modification du potentiel Φ_2.

2.2.2.2.2 Modification de la cinétique de dissolution anodique

Lorsqu'il n'y a pas simplement blocage des sites préférentiels de dissolution du métal par adsorption de l'inhibiteur, on doit imaginer une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnant les différentes étapes de la dissolution d'un métal. Dans le cas du fer, par exemple, au lieu de la séquence habituelle :

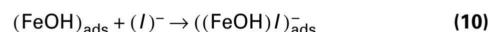


$$\mathrm{Fe} + \mathrm{H_2O} \rightarrow (\mathrm{FeOH})_\mathrm{ads} + \mathrm{H}^+ + e^- \qquad \textbf{(8)}$$



$$(\mathrm{FeOH})_\mathrm{ads} \rightarrow \mathrm{FeOH}^+ + e^- \qquad \textbf{(9)}$$

on peut avoir :



$$(\mathrm{FeOH})_\mathrm{ads} + (I)^- \rightarrow ((\mathrm{FeOH})I)^-_\mathrm{ads} \qquad \textbf{(10)}$$

avec I inhibiteur.

L'intermédiaire stable ainsi créé bloquant la réaction (9) s'oppose au passage de l'ion ferreux en solution [12].

D'une façon générale, on pourra appréhender l'effet d'un inhibiteur sur la cinétique des réactions électrochimiques partielles à l'électrode en considérant d'abord les expressions des courants correspondants. Dans le cas d'une corrosion en milieu acide, pour laquelle la demi-réaction cathodique est la réduction du proton et la demi-réaction anodique la formation d'un cation métallique, et si l'on tient compte d'un effet d'adsorption spécifique d'ions dans le plan externe d'Helmholtz, les expressions des courants sont :

$$i_\mathrm{H} = F k_\mathrm{H} [\mathrm{H}^+]_\mathrm{el} \exp\left(-\frac{\alpha_\mathrm{H} F \Phi_2}{RT}\right) \exp\left[\frac{(\alpha_\mathrm{H}-1) F}{RT} E\right] \qquad \textbf{(11)}$$

(en admettant que, dans la relation (7), $n_\mathrm{H} = Z_\mathrm{H} = 1$) :

$$i_M = n_\mathrm{a} F k_M [M]_\mathrm{el} \exp\left[(\alpha_\mathrm{a} n_\mathrm{a} - Z_\mathrm{a}) \frac{F\Phi_2}{RT}\right] \exp\left[\frac{\alpha_\mathrm{a} n_\mathrm{a} F}{RT} E\right] \qquad \textbf{(12)}$$

avec α_a coefficient de transfert de la réaction anodique,

n_a nombre d'électrons équivalents qui tient compte des étapes réactionnelles.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

Au potentiel de corrosion $E = E_{corr}$ et $i_H = i_M = i_{corr}$ (cf. article *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages* [M 150] dans le présent traité).

Ces expressions négligent la contribution des réactions inverses (oxydation de l'hydrogène et réduction du cation métallique), c'est-à-dire que le potentiel de corrosion E_{corr} doit être suffisamment éloigné des potentiels d'équilibre des deux réactions élémentaires.

En présence d'un inhibiteur, les paramètres cinétiques contenus dans les deux expressions pourront se trouver modifiés, et, d'une manière générale, on passera d'un paramètre p en l'absence d'inhibiteur à un paramètre p' en présence d'inhibiteur.

Les valeurs de i_H, i_M, k_H, k_M, Φ_2 et E_{corr} deviendront respectivement, en présence d'inhibiteur i'_H, i'_M, k'_H, k'_M, Φ'_2 et E'_{corr}.

Il faudra également tenir compte du blocage d'une partie de la surface par l'inhibiteur (taux de blocage θ), si bien que les intensités des courants partiels anodique et cathodique seront réécrites, en présence d'inhibiteur et en admettant des isothermes de type Langmuir (§ 2.2.2.1) :

$$(i'_H)_{E = E_{corr}} = F k'_H [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha_H F}{RT} \Phi'_2\right) \exp\left[-\frac{(1-\alpha_H) F}{RT} E'_{corr}\right] \cdot (1-\theta) \quad (13)$$

$$(i'_M)_{E = E_{corr}} = n_a F k'_M [M] \exp\left[\frac{(\alpha_a n_a - Z_a) F}{RT} \Phi'_2\right] \exp\left[\frac{(\alpha_a n_a) F}{RT} E'_{corr}\right] \cdot (1-\theta) \quad (14)$$

La comparaison entre les équations (11)-(12) et (13)-(14) permet d'établir une relation donnant le coefficient d'inhibition $\gamma = i/i'$ pour chacune des réactions (au potentiel de corrosion $\gamma_H = \gamma_M = \gamma$) :

$$\lg \gamma_H = \lg \frac{k_H}{k'_H} - \frac{\alpha_H F}{RT} (\Phi_2 - \Phi'_2) + \frac{(1-\alpha_H) F}{RT} (E_{corr} - E'_{corr}) - \lg(1-\theta) \quad (15)$$

$$\lg \gamma_M = \lg \frac{k_M}{k'_M} + \frac{(\alpha_a n_a - Z_a) F}{RT} (\Phi_2 - \Phi'_2) - \frac{\alpha_a n_a F}{RT} (E_{corr} - E'_{corr}) - \lg(1-\theta) \quad (16)$$

Ces expressions montrent que l'inhibition des réactions pourra dépendre de quatre effets :

— un effet cinétique : variation des constantes de vitesse k liée à l'adsorption de l'inhibiteur sur des sites énergétiquement favorables (premier terme du deuxième membre de (15) ou (16)) ;

— un effet de double couche électrique : variation du potentiel Φ_2 liée à l'adsorption de l'inhibiteur (deuxième terme) ;

— un effet électrochimique : modification de la polarisation d'électrode liée à la variation de E_{corr} (troisième terme ; on néglige les variations possibles des produits αn) ;

— un effet de blocage mécanique de la surface (recouvrement θ : quatrième terme).

Il faut noter que ces effets ne sont pas indépendants les uns des autres, et que certains peuvent être largement prédominants, en particulier l'effet de blocage et l'effet de double couche [15].

Enfin, si les effets cinétiques et de double couche n'existent pas ($k_H = k'_H$ et $\Phi_2 = \Phi'_2$), les expressions (15) et (16) deviennent équivalentes à l'expression (1) : on retrouve le cas *simple* ou l'inhibiteur n'agit que par recouvrement non réactif de la surface.

2.3 Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces). Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante. Les mécanismes d'action seront analysés en prenant le fer ou les métaux ferreux non alliés comme exemples.

2.3.1 Inhibition par renforcement de la couche d'oxyde

Ce type d'inhibition est plus spécifique d'inhibiteurs connus sous le nom de **« passivants »** (nitrites, chromates et certains composés ayant un anion de type MeO_n^{x-}).

La passivation d'une surface métallique préoxydée à l'air peut résulter :

a) d'un ralentissement du processus anodique, ayant pour effet de modifier les caractéristiques du pic d'activité (potentiel du pic plus négatif, densité de courant critique de passivation plus faible) (figure **3**).

b) d'une accélération du processus cathodique, ayant pour effet d'amener le potentiel de l'électrode dans la zone des potentiels passifs du fer (figure **4**).

2.3.1.1 Action sur la réaction anodique : cas des nitrites, chromates, molybdates, etc

Bien qu'étant de bons oxydants, il a été démontré que ces composés sont incapables de se réduire efficacement à la surface du fer (et donc qu'ils ne fonctionnent pas suivant le mécanisme *b*). Il n'y a pas non plus de modification du processus de dissolution du fer. L'inhibition est due à l'adsorption des anions (NO_2^-, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, etc.) sur les endroits faibles de la surface (non recouverts d'oxydes). Il y a diminution de l'aire anodique totale et augmentation de l'aire cathodique. La réaction cathodique se trouve accélérée, la densité de courant anodique augmente également ; le potentiel du fer se trouve ainsi déplacé vers des valeurs plus électropositives, où l'action oxydante simultanée de l'eau provoque la formation de la couche d'oxyde protectrice de type Fe_2O_3.

Le rôle de l'adsorption de l'inhibiteur est donc ici encore essentiel, et l'efficacité inhibitrice est fonction des forces d'adsorption et de la quantité d'inhibiteur adsorbé. Par exemple, l'ion MnO_4^-, aux propriétés oxydantes comparables à celles de l'ion CrO_4^{2-}, n'a pratiquement pas de propriétés inhibitrices, car il s'adsorbe mal sur la surface du fer. Des calculs de mécanique quantique ont également montré que l'oxyde de fer superficiel pouvait se trouver renforcé par l'incorporation de chrome sous forme Cr^{3+}, la structure atomique de l'atome de chrome étant favorable à un tel processus (énergie voisine des orbitales 4*s* et 3*d*), ce qui n'est pas le cas pour un atome tel que l'atome de manganèse [16].

Remarque : le blocage partiel des aires anodiques par adsorption de l'inhibiteur peut entraîner, si les portions d'aires anodiques non bloquées ne sont pas passivées, une augmentation de la densité de courant local sur ces aires non bloquées et conduire à un processus de corrosion par piqûres : les **inhibiteurs anodiques sont considérés comme dangereux** [17] **s'ils sont utilisés dans de mauvaises conditions** (concentration insuffisante...).

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

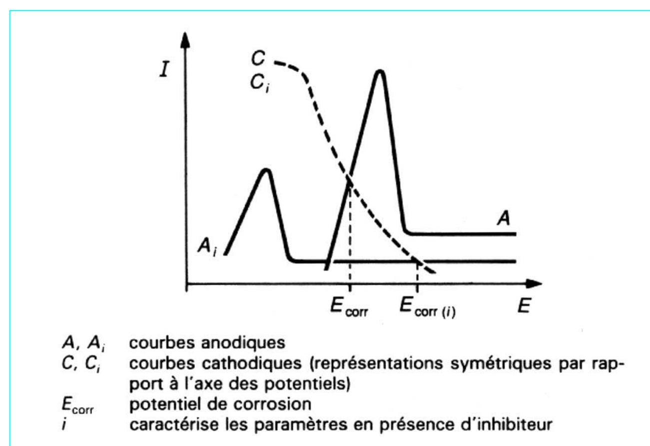


Figure 3 – Courbes élémentaires électrochimiques $I = f(E)$ expliquant le fonctionnement d'un inhibiteur passivant par action sur la réaction anodique

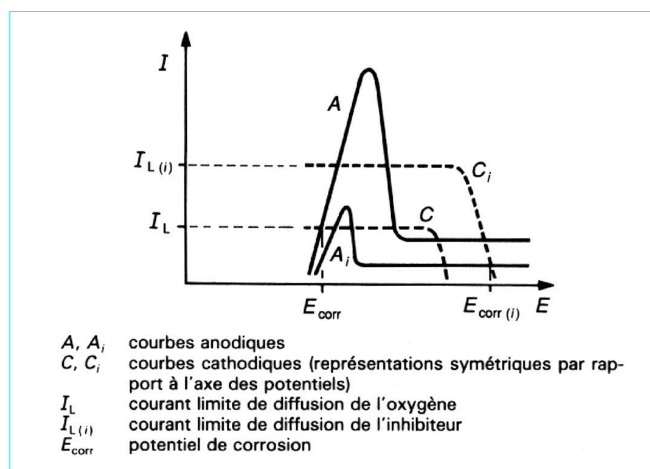


Figure 4 – Courbes élémentaires électrochimiques $I = f(E)$ expliquant le fonctionnement d'un inhibiteur passivant par accélération de la réaction cathodique

2.3.1.2 Accélération de la réaction cathodique

Il n'existe pas de composé inorganique susceptible d'être réduit assez énergiquement sur une surface métallique pour provoquer un déplacement du potentiel du fer vers des valeurs électropositives suffisantes : le déplacement minimal théorique pour que ce métal entre dans sa zone passive est de l'ordre de + 0,4 V, ce qui correspond à une densité de courant imposée supérieure à 20 mA/cm^2.

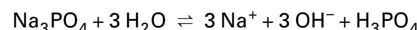
Les composés susceptibles d'agir selon ce processus sont des composés organiques qui sont en même temps des oxydants puissants. Par exemple, l'ion nitrite, incapable sous forme de nitrite de sodium de se réduire au potentiel d'une électrode de fer, retrouve des propriétés oxydantes énergiques lorsqu'il est placé sur un cycle benzénique. L'addition d'un groupe électrophile supplémentaire (COO*X*) en position convenable sur le cycle augmente encore les propriétés oxydantes : le 3-5 dinitrobenzoate de pipéridinium accélère considérablement la réaction cathodique, bien que le courant atteint (10 à 20 mA/cm^2) ne soit pas encore suffisant pour provoquer la passivation spontanée du fer. Mais l'adsorption simultanée du cation organique (pipéridinium) diminue suffisamment l'aire des anodes pour que la densité de courant critique soit atteinte [1].

2.3.2 Formation de produits insolubles

Deux cas sont à distinguer, suivant que la précipitation se fait plutôt aux anodes ou plutôt aux cathodes. Il existe naturellement le cas limite où le dépôt se fait sur l'ensemble de la surface (par exemple le calcaire $CaCO_3$). Le mécanisme de protection sera alors la somme des deux mécanismes proposés ci-après.

2.3.2.1 Colmatage des zones anodiques : cas d'inhibiteurs inorganiques non oxydants (phosphates, borates, silicates, carbonates)

Il s'agit de composés qui sont des sels d'acide et de base forte. Leur hydrolyse libère des ions OH^- :



$$Na_3PO_4 + 3\,H_2O \rightleftharpoons 3\,Na^+ + 3\,OH^- + H_3PO_4$$

qui ont pour effet d'alcaliniser le milieu et de déplacer le potentiel de passivation du fer vers des valeurs plus électronégatives. Simultanément, l'anion de l'inhibiteur intervient en formant avec le cation métallique un composé peu soluble $FePO_4$ qui précipite sur les zones anodiques et diminue l'aire de dissolution. Lorsque les conditions favorables sont atteintes, l'oxygène dissous ou l'eau provoque la passivation complète de la surface. Il est à noter que, pour que cette passivité soit maintenue, l'oxygène doit rester présent dans la solution, d'autant plus que le sel insoluble formé en milieu oxygéné peut devenir soluble en milieu désaéré (cas du phosphate de fer : $Fe_3(PO_4)_2$ est soluble, $FePO_4$ ne l'est pas).

2.3.2.2 Précipitation sur les zones cathodiques (sels de zinc, de calcium, etc.)

L'accumulation d'ions OH^- résultant de la réaction de réduction de l'oxygène ou de l'eau au voisinage des cathodes entraîne la précipitation d'hydroxydes tels que $Zn(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, etc. Ces hydroxydes créent des couches isolantes peu conductrices s'opposant à l'accès de l'espèce cathodique à la surface et diminuant la vitesse de corrosion. Il faut cependant remarquer que ce type d'inhibiteurs ne stoppe jamais totalement la réaction de corrosion. Les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces que les inhibiteurs anodiques. En revanche, ils ne présentent pas les mêmes risques de corrosion localisée.

Un autre moyen d'inhiber la réaction cathodique en milieu neutre consiste à combiner l'oxygène à une substance que l'on pourra définir, à la limite, comme un inhibiteur (*scavenger*) : sulfite de sodium ou hydrazine. Le sulfite de sodium, dont l'action est habituellement catalysée par l'addition de faibles quantités de sels de cobalt, est plutôt utilisé à basse ou moyenne température, alors que l'hydrazine, utilisée à plus haute température, peut servir à maintenir le pH dans une zone légèrement alcaline, à cause de son propre pouvoir neutralisant et d'une décomposition thermique partielle en ammoniac au-dessus de 120 °C.

3. Classes d'inhibiteurs

3.1 Inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile. Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

Comme il a été vu précédemment, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

3.1.1 Composés organiques azotés

Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

3.1.1.1 Mécanisme d'action

En plus du rôle important joué par l'adsorption de ces composés à la surface des métaux comme il a déjà été dit au paragraphe précédent, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

— effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif ;
— action filmante à la surface du métal ;
— hydrophobisation de la surface du métal.

3.1.1.1.1 Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu

La plupart des amines et de leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive :

— en milieu légèrement acide ;
— en milieu neutre à température élevée où l'activité des ions H^+ devient suffisante pour que le rôle de l'oxygène comme espèce cathodique puisse être négligé ;
— en milieu neutre à température ordinaire, le déplacement du pH amenant le métal dans une zone où la corrosion est ralentie (cf. diagrammes potentiel-pH dans l'article *Protection anodique. Protection cathodique* dans le présent traité).

Exemple : utilisation de l'ammoniac et des amines neutralisantes dans les installations de distillation du pétrole ou de traitement des eaux de chaudières [18] :

— **ammoniac** : bien qu'à la limite de la définition d'un inhibiteur, l'ammoniac est injecté dans les tours de distillation des hydrocarbures pour neutraliser les vapeurs de HCl en tête de colonne et amener le pH du mélange gazeux dans une zone où l'agressivité de H_2S vis-à-vis des aciers ordinaires est minimale ($5 < pH < 6$) ;

— **amines neutralisantes** : elles combinent des propriétés de bases faibles à des propriétés spécifiques d'adsorption. Les plus volatiles (morpholine, cyclohexylamine) peuvent être utilisées à côté ou à la place de l'ammoniac. Les risques de fragilisation caustique dus à l'accumulation d'ions OH^- par suite de phénomènes d'hydrolyse dans les zones de confinement du milieu corrosif sont alors limités par rapport à ceux que peut présenter l'ammoniac. Ces amines ne protègent pas contre la corrosion liée à la présence d'oxygène dans l'eau, au contraire des amines filmantes.

3.1.1.1.2 Action filmante à la surface des métaux (aciers)

Cette action est caractéristique des amines à longue chaîne (C_{16} ou C_{18}). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule (§ 2.2.1.2). L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe.

Il existe en général une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule. Plusieurs explications sont proposées pour rendre compte des relations entre la structure de la molécule et les propriétés inhibitrices dans ce cas [7] :

— allongement de la chaîne entraînant une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tendant à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique ;
— optimum de longueur de chaîne en relation avec les propriétés hydrophobes de l'extrémité non adsorbée ;
— effet de l'allongement sur la solubilité de l'amine : on tend vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

3.1.1.1.3 Hydrophobisation de la surface du métal

Nota : le lecteur pourra se reporter aux références bibliographiques [19] [20].

L'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité hydrophile de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique.

Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie lg P pour chaque centre actif ou pour la molécule inhibitrice dans son ensemble à partir du coefficient de partage P de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique. On a montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre coefficient d'hydrophobie et efficacité inhibitrice [23]. Il semble qu'il existe une meilleure corrélation lorsqu'est associé, à l'effet d'hydrophobie, un effet électronique des centres actifs de la molécule inhibitrice [8].

3.1.1.2 Principales classes de composés azotés utilisés dans la pratique

Les composés organiques azotés sont plus particulièrement utilisés dans le domaine du décapage acide des métaux et dans celui de l'industrie pétrolière.

3.1.1.2.1 Décapage acide

Nota : le lecteur pourra se reporter à la référence bibliographique [21].

■ **Amines primaires (RNH_2)**

Les amines primaires utilisées pour le décapage acide des métaux sont de nature très diverse :

— alkylamines (10 à 12 carbones) ;
— arylamines (aniline et ses dérivés nitrés, chlorés, etc.) ;
— diamines.

■ **Amines secondaires (R_1R_2NH)**

Dans cette classe, les amines éthoxylées, saturées ou insaturées, sont plus particulièrement utilisées ($R_1 = C_{10}$ à C_{22} et $R_2 = H\ (CH_2—CH_2—O)_n$.

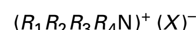
■ **Amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$)**

— La plus connue est l'hexaméthylènetétramine $(CH_2)_6N_4$, dont les produits de réaction avec HCl (chlorodiméthyléther) ont cependant des propriétés cancérogènes.

— La série des triazoles, caractérisée par un groupement —N═N—N entrant dans un cycle le plus souvent pentagonal, est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition du cuivre et de ses alliages : benzotriazole ($C_6N_3H_5$), tolyltriazole ($C_7N_3H_8$), etc. Cependant, l'utilisation principale de ces produits concerne les milieux aqueux naturels.

■ **Ammoniums quaternaires**

Il s'agit en général de dérivés halogénés de sels d'ammonium :



$$(R_1R_2R_3R_4N)^+\ (X)^-$$

■ **Hétérocycles azotés aromatiques**

Ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine. Ils sont utilisés sous forme de sels du type $N^+ — RA^-$.

■ **Autres composés**

Les autres fonctions azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes ($R_1R_2C═N—OH$ par exemple), les nitriles ($RC≡N$), les composés nitrés (RNO_2).

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

Enfin, il faut citer des composés mixtes résultant de la condensation d'une amine et d'autres fonctions organiques :

— bases de Mannich : amine primaire + aldéhyde + cétone ;
— amines alkynoxyméthylées : amine primaire + aldéhyde + alcool acétylénique.

3.1.1.2.2 Industrie pétrolière

Nota : le lecteur pourra se reporter aux références bibliographiques [18] [22].

Les composés inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière doivent généralement être solubles à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

Cela explique en partie l'utilisation presque exclusive des dérivés aminés à longue chaîne comme inhibiteurs des milieux hydro-organiques caractéristiques de l'extraction, du traitement et du stockage dans l'industrie pétrolière.

En plus de leurs propriétés inhibitrices intrinsèques, les inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière doivent avoir des caractéristiques précises de solubilité dans la phase aqueuse et dans la phase organique, ou au moins une certaine dispersibilité à long terme. De plus, les inhibiteurs utilisés ne doivent pas réagir chimiquement avec d'autres additifs des milieux eau-hydrocarbures.

On peut diviser ces inhibiteurs en cinq classes.

■ **Produits de condensation amine primaire + acide carboxylique (amides et imidazolines)**

● **Amides :**

— acide carboxylique : chaîne de 16 à 18 C, saturée ou insaturée ;
— amine primaire : en général une polyamine de formule globale :

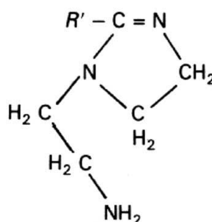


$$H_2N\,(—R\,NH)_x—H$$

avec x > 1, mais faible ;

Exemple : $R = CH_2—CH_2$ et x = 2 (diéthylènetriamine).

● **Imidazolines** [23] : produits de condensation d'une amine et d'un acide carboxylique, par exemple :



avec R' = acide gras (C > 10).

■ **Sels d'ammonium quaternaire**

$R_1R_2R_3R_4N^+X^-$, où X^- est un ion halogénure et où l'un des radicaux est une chaîne aliphatique longue.

■ **Amines, amides et imidazolines polyoxyalkylés**

L'oxyalkylation a en général pour but de modifier la solubilité ou la dispersibilité des inhibiteurs.

Exemples : — polyamine + épichlorhydrine ;
— éthoxylates d'amines.

■ **Composés azotés hétérocycliques**

Ce sont en général des dérivés de la pyridine (C_6H_5N) ou de la pipéridine ($C_5H_{11}N$).

3.1.2 Composés organiques soufrés

Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée.

L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement : on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé.

Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux, industrie pétrolière.

Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($H_2N — CS — NH_2$). Sont également utilisés :

— les mercaptans (RSR') ;
— les composés sulfonium ($RR'R''S$) ;
— les sulfoxydes ($RR'SO$) ;
— les thiocyanates ($RSCN$) ;
— les thiazoles (C_3H_3NS).

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène.

Il faut faire une place particulière au mercaptobenzothiazole (C_6S_2NH), qui, au même titre que le benzotriazole et, plus récemment, le tolyltriazole déjà cités (§ 3.1.1.2.1) et qui ne contiennent pas d'atome de soufre, est couramment utilisé pour la protection du cuivre et de ses alliages en milieu aqueux. Le choix de l'un plutôt que de l'autre de ces trois composés (auquel il faudrait ajouter le benzimidazole), est fonction de critères de prix d'achat et de stabilité vis-à-vis de certains biocides (chlore et dérivés chlorés).

3.1.3 Composés organiques contenant de l'oxygène

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Quelques cas particuliers doivent cependant être remarqués étant donné leur importance.

■ **Alcools acétyléniques** $R—C{\equiv}C—CH_2OH$

Composés très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide ; les plus connus sont :

— l'alcool propargylique ($HC{\equiv}C—CH_2OH$) ;
— le butyne-2diol 1-4 ($HOCH_2—C{\equiv}C—CH_2OH$).

L'action favorable du fer dissous s'expliquerait par un effet catalytique dans la formation de complexes polymériques de surface. Ces composés ont une tenue intéressante en température.

■ **Acides carboxyliques et carboxylates**

Nota : le lecteur pourra se reporter aux références bibliographiques [22] [23] [24] [25].

Le plus simple et le mieux connu de ce type d'inhibiteurs est le benzoate de sodium $C_6H_5—COONa$. C'est un bon inhibiteur pour les aciers ordinaires, et, dans une moindre mesure, pour l'aluminium et le cuivre. Il a l'avantage de n'être pas dangereux (corrosion localisée) s'il est utilisé à trop faible concentration. Enfin, il ne présente pas de toxicité apparente.

Les carboxylates sont des inhibiteurs des aciers, à condition que leur pK_a soit supérieur à 4. Les cinnamates sont en plus de bons inhibiteurs de la corrosion du zinc, ce qui vaut d'être signalé, étant donné le peu de produits efficaces sur ce métal. Les sébaçates $(CH_2)_8—(COO^-)_2$ protègent bien l'acier et la fonte.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

■ **Tannins**

Les tannins, dérivés de l'acide tannique, composé polyphénolique, possèdent des propriétés inhibitrices des métaux ferreux, et probablement de l'aluminium et du cuivre en milieu neutre. Ils agissent en absorbant l'oxygène et en formant des complexes à la surface des métaux : avec le fer trivalent, l'acide tannique forme un complexe bleu-noir insoluble. L'utilisation des tannins comme inhibiteurs de la corrosion ne doit pas être confondue avec l'utilisation comme *stabilisateur* de la rouille de l'acide tannique, souvent mélangé à l'acide phosphorique qui agit comme *convertisseur*.

3.1.4 Huiles solubles

Utilisés à des concentrations de 1 à 2 % pour la protection de circuits d'eau de faible volume, ces composés agissent en formant une couche hydrophobe à la surface des métaux. La couche ainsi déposée semble jouer un rôle efficace dans le cas de phénomènes d'érosion-corrosion.

3.2 Inhibiteurs inorganiques

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. On peut remarquer que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formule.

3.2.1 Inhibiteurs passivants

Nota : le lecteur pourra se reporter à la référence bibliographique [1].

3.2.1.1 Composés du type MeO_4^{x-} (x = 1, 2 ou 3)

Dans cette série de composés à anions structurellement voisins, *Me* représente un métal. Ces composés dont le plus représentatif est l'anion chromate, sont parfois appelés de manière impropre inhibiteurs oxydants.

3.2.1.1.1 Chromates et bichromates : CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$

Les plus utilisés sont les composés inorganiques Na_2CrO_4, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$. L'anion chromate CrO_4^{2-} présente une efficacité supérieure à celle de l'anion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$: la concentration minimale efficace (cme) du premier est environ trois fois plus faible dans des solutions à pH neutre.

■ **Influence des anions du milieu corrosif**

La cme augmente lorsque la concentration en anions de la solution corrosive augmente. Des relations linéaires ont été établies :

$$\lg(\text{cme})_{CrO_4^{2-}} = A + B\lg([Cl^-], [SO_4^{2-}], [NO_3^-]...)$$

où *A* et *B* sont des constantes dépendant de la nature de l'ion agressif.

L'ordre d'agressivité décroissante des anions est $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$. Pour des solutions concentrées (eau de mer), les concentrations efficaces deviennent considérables, et des risques de corrosion localisée sont à craindre. Les phosphates sont de meilleurs inhibiteurs dans ce cas.

■ **Influence de la température**

Une augmentation de température entraîne une diminution de l'efficacité des chromates. À 80 °C, il faut multiplier par 2 ou 3 la concentration efficace par rapport à la valeur à 25 °C.

■ **Mode d'action des chromates**

L'anion CrO_4^{2-} s'adsorbe par l'intermédiaire des atomes d'oxygène sur le métal si celui-ci est nu. S'il existe une couche d'oxyde superficielle, l'anion est incorporé dans cette couche d'oxyde, où il agit en la stabilisant et en renforçant son pouvoir d'isolant électrique. On a montré que l'épaisseur du film d'oxyde ne varie pas sur le fer en présence de l'inhibiteur. Les chromates étant des inhibiteurs de type préférentiellement anodique, une concentration insuffisante peut entraîner des risques de corrosion par piqûres. Il semble cependant que, dans la pratique, ce risque se matérialise peu (beaucoup moins qu'avec les nitrites, par exemple). Cela peut s'expliquer par un effet inhibiteur partiel des chromates sur la réaction cathodique également.

Les chromates sont souvent mis en œuvre par l'intermédiaire d'un *traitement de choc* : l'introduction initiale de l'inhibiteur est faite à une concentration nettement supérieure (> 1 g/L) à la concentration moyenne efficace (0,2 à 0,5 g/L). Ce traitement initial assure une protection importante et immédiate au métal. Par la suite, une dose d'entretien normale est maintenue. Ce type de traitement est également d'usage courant pour d'autres inhibiteurs.

■ **Influence de la nature du métal**

Les chromates sont efficaces vis-à-vis de la plupart des métaux, ferreux ou non ferreux.

Les **chromates organiques** sont fréquemment utilisés comme inhibiteurs de revêtements polymères par exemple : chromates de guanidine, de cyclohexyl et dicyclohexylamine, de propyl et butylamine, etc.

Ils ont une efficacité comparable à celle des chromates inorganiques, mais sont plus onéreux.

■ **Toxicité**

Les composés contenant du Cr(VI) sont extrêmement toxiques pour les effluents. Les quantités tolérées par la législation varient suivant les pays, mais sont toujours voisines de 0. L'usage des chromates comme inhibiteurs sera donc réservé à des circuits d'eau totalement hermétiques (exempts de toute fuite), sauf existence de traitements d'eau avant rejet ou recyclage.

3.2.1.1.2 Molybdates MoO_4^{2-}

De structure analogue à l'anion chromate, l'anion molybdate possède cependant un pouvoir inhibiteur moins marqué, et son action doit être combinée à celle d'un oxydant (le plus souvent l'oxygène) pour aboutir à un état de passivation satisfaisant du fer en solution neutre. Les concentrations minimales efficaces sont de l'ordre de 1 à 2 g/L. À plus faible concentration, il y a risque d'accélération de la corrosion et éventuellement de localisation de celle-ci.

La tendance depuis les années 70 à l'utilisation plus fréquente des molybdates provient essentiellement du fait que ces produits ne sont pas considérés comme toxiques et pourraient donc se substituer aux chromates. En milieu acide, ils déposent des composés colorés du molybdène.

3.2.1.1.3 Tungstates WO_4^{2-}

Les tungstates sont des composés aux propriétés inhibitrices voisines de celles des molybdates. Ils accélèrent la corrosion des métaux ferreux à concentration trop faible, sauf à pH suffisamment alcalin (> 9), où ce risque n'existe plus.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

3.2.1.1.4 *Vanadates VO_4^{3-} (ortho-) et VO_3^- (méta-)*

L'orthovanadate de sodium a des caractéristiques d'inhibiteur identiques à celles qui viennent d'être décrites. Le métavanadate, en revanche, n'accélère pas la corrosion à faible concentration. Il s'agit d'un inhibiteur mixte qui devient préférentiellement anodique lorsque sa concentration augmente.

3.2.1.2 Nitrites

Les nitrites, quoique très efficaces, sont considérés comme dangereux parce que conduisant fréquemment à des phénomènes de corrosion par piqûres. Ce risque ne devrait pas exister si la concentration en nitrite est maintenue à un niveau suffisant, mais ce niveau dépend largement de la nature et de la concentration des anions agressifs présents dans le milieu corrosif, ainsi que du pH de celui-ci.

Comme dans le cas des chromates, on a pu établir des relations du genre :

$$\lg(\text{cme})_{NO_2^-} = A + B \lg([Cl^-], [SO_4^{2-}], [NO_3^-]...)$$

L'ion SO_4^{2-} a été trouvé plus néfaste que l'ion Cl^-. Dans le chlorure de sodium, la concentration efficace de $NaNO_2$ doit être telle que $NaNO_2/NaCl$ = 0,4 à 0,7, ce qui est très élevé.

Les conditions optimales (sans risques) d'utilisation des nitrites inorganiques sont une faible salinité de l'eau et un pH suffisamment alcalin (> 8,5). Il subsiste cependant un risque lié à la possibilité de précipitation d'espèces du milieu aqueux sur les parois métalliques (pH élevé) et au développement de corrosion localisée sous ces dépôts.

■ **Mode d'action des nitrites**

En présence de nitrite de sodium, le potentiel en circuit ouvert du fer se trouve déplacé vers des potentiels plus électropositifs, jusqu'à la zone de passivité du métal. En milieu neutre, l'ion nitrite est peu ou pas réduit, et le déplacement du potentiel est dû à l'adsorption des ions NO_2^-, adsorption qui facilite la formation d'un oxyde protecteur du Fe (III).

■ **Nitrites organiques**

Ces composés présentent moins de risques dans leur utilisation que les nitrites inorganiques, même s'ils augmentent également la densité de courant de corrosion lorsqu'ils sont utilisés à trop faible concentration. Le nitrite de dicyclohexylammonium (le plus utilisé des inhibiteurs en phase vapeur) et les dinitrobenzoates sont les plus connus de cette catégorie d'inhibiteurs.

■ **Toxicité**

Comme dans le cas des chromates, l'usage des nitrites devra être réservé à des systèmes entièrement hermétiques.

3.2.2 Inhibiteurs non passivants formant des composés peu solubles

Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte.

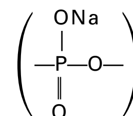
3.2.2.1 Phosphates et polyphosphates

Nota : le lecteur pourra se reporter aux références bibliographiques [26] [27]

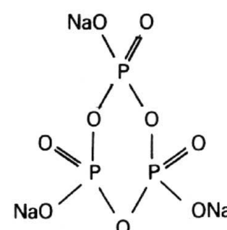
Parmi les mono (ou ortho) phosphates, seuls le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et le monohydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) présentent de véritables propriétés inhibitrices. L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinisation du milieu corrosif (pH 11 à 13 pour Na_3PO_4 entre 0,1 et 2 g · L^{-1}, et de 8,5 à 9 pour Na_2HPO_4) et à la formation de couches protectrices qui sont des mélanges de phosphates ferriques insolubles et de Fe_2O_3.

À trop faible concentration, il peut y avoir accélération de la corrosion. Moins toxiques pour l'environnement que les chromates, les phosphates sont plus largement utilisés à l'heure actuelle, même si les rejets à l'effluent ne doivent pas se faire de manière inconsidérée (risques d'eutrophisation = nourriture des algues).

Les **polyphosphates** sont obtenus par déshydratation de NaH_2PO_4, par exemple : l'hexamétaphosphate $(NaPO_3)_6$ de motif unitaire :



et le trimétaphosphate $Na(PO_3)_3$:



Non eutrophisants, ils sont utilisés dans la pratique de préférence aux orthophosphates, même si, par hydrolyse des liaisons P—O—P, ils conduisent assez facilement aux orthophosphates, en particulier sous l'effet de la température (θ > 40 °C) ou de l'abaissement du pH.

■ **Concentrations efficaces**

Elles dépendent de la salinité de l'eau ; pour l'hexamétaphosphate :

— eau douce : 0,5 à 10 mg · L^{-1} ;

— eau saline : 10 à 100 mg · L^{-1} ;

— eau de mer : > 4 g · L^{-1}.

■ **Mode d'action**

Ce sont des inhibiteurs préférentiellement cathodiques. Le pH optimal du milieu aqueux doit être compris entre 5 et 7. La présence d'ions Ca^{2+}, d'ions Zn^{2+} et d'oxygène est très bénéfique à leur action protectrice. En plus de leur pouvoir inhibiteur intrinsèque, les phosphates et les polyphosphates contribuent au développement de couches protectrices de carbonate de calcium sur les surfaces métalliques, en agissant aussi bien sur les conditions de précipitation de $CaCO_3$ à partir de solutions surchargées qu'en modifiant les conditions de formation du film protecteur. Au lieu du film ferricalcique habituel, le polyphosphate participe à la formation d'un mélange d'orthophosphates de calcium et de fer déposé superficiellement [27].

3.2.2.2 Phosphonates

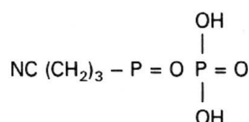
Nota : le lecteur pourra se reporter à la référence bibliographique [2].

Bien que d'utilisation constante depuis un certain nombre d'années, ce sont des composés dont la mise au point est toujours d'actualité.

Ils présentent beaucoup des avantages notés dans le cas des polyphosphates : ils agissent comme séquestrants et comme inhibiteurs de corrosion. De plus, ils sont peu sensibles à l'hydrolyse : la liaison P—P est remplacée par une liaison C—P.

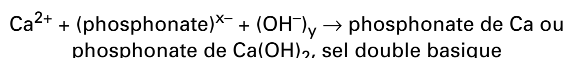
Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

Les phosphonates utilisés à l'origine contenaient de l'azote dans leur molécule (par exemple l'acide nitrilotris méthylène phosphonique) :



dont l'inconvénient était une certaine instabilité en présence du chlore (traitement bactéricide des eaux). Des molécules ne contenant pas d'azote ont été développées : acide 1-hydroxyéthylène diphosphonique (HEDP), par exemple.

L'efficacité des phosphonates est attribuée à la formation d'un phosphonate de calcium avec les ions Ca^{2+} et précipitation sur les cathodes :



Par ailleurs, un phosphonate de fer se dépose sur les anodes.

Ces composés présentent, comme tous les inhibiteurs anodiques, le risque de favoriser la piqûration s'ils sont utilisés en quantité insuffisante.

Ils sont agressifs vis-à-vis du cuivre, et il est nécessaire de leur adjoindre un inhibiteur spécifique du cuivre.

Dans la pratique, les phosphonates sont souvent utilisés en mélange avec d'autres inhibiteurs (phosphates, sels de zinc).

3.2.2.3 Sels de zinc

D'une façon générale, l'addition d'ions zinc dans un milieu corrosif de pH voisin de la neutralité a pour effet d'augmenter la vitesse de formation d'une couche de protection sur un métal ferreux ou sur l'acier galvanisé. On peut attribuer la protection à la formation en surface d'hydroxyde de zinc, facilitée par l'alcalinisation due au processus de corrosion, au voisinage des zones cathodiques. La protection s'établit très rapidement, mais n'est pas très durable, et les sels de zinc (chlorures, sulfates...) sont généralement utilisés en mélange avec d'autres inhibiteurs, ou encore sous forme de sels métalliques doubles (polyphosphate de sodium et de zinc). L'association chromate-sel de zinc, ou phosphate-sel de zinc, ou encore chromate-phosphate-sel de zinc donne d'excellents résultats, en particulier pour la protection des systèmes à circulation d'eau, à condition que les rapports convenables entre les concentrations des différents inhibiteurs, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (pH, concentration en oxygène...) soient respectés. Une formulation typique contient 15 à 20 ppm (masse) d'ions CrO_4^{2-}, 1 à 7 ppm de polyphosphate et 1 à 4 ppm de Zn^{++} ; le pH doit être maintenu au voisinage de 7. L'association entre polyphosphates et sels de zinc est d'un intérêt particulier, étant donné la toxicité importante des chromates. Dans ce cas, des couches protectrices à base de phosphate de zinc se développent à partir de la surface, à des concentrations en réactifs bien plus faibles que celles nécessaires à la précipitation à partir d'une solution. Le mélange doit contenir 10 à 20 % de zinc, et fonctionne entre pH 5 et 7 en l'absence de cuivre et entre 6,7 et 7 en présence de cuivre.

En présence de carbonate de calcium en sursaturation dans l'eau, les sels de zinc retardent la précipitation du carbonate de calcium qui n'est généralement pas souhaitable à partir du sein de la solution, puisqu'elle conduit alors à des dépôts peu adhérents et peu protecteurs.

3.3 Inhibiteurs particuliers

Les molécules inhibitrices décrites jusqu'à présent ont des applications implicites dans trois domaines plus particulièrement importants pour l'utilisation de ces produits : l'industrie pétrolière, le traitement des eaux et le décapage/nettoyage des métaux. Ces applications ont été plus ou moins mentionnées dans ce qui précède. D'autres applications existent pour les inhibiteurs, qui impliquent alors des formulations plus spécifiques, lesquelles seront décrites brièvement dans ce qui suit.

3.3.1 Inhibiteurs des revêtements organiques

Il s'agit essentiellement des inhibiteurs ajoutés aux peintures. L'incorporation d'un pigment ayant des propriétés inhibitrices dans le primaire de revêtement assure l'essentiel de la résistance à la corrosion fournie par le revêtement. Deux types de pigments peuvent ainsi être distingués.

3.3.1.1 Pigments inhibiteurs actifs

Le pigment, partiellement soluble dans l'eau présente à la surface du métal sous le revêtement, assure une protection active du métal. En même temps, il contribue à maintenir un rapport optimal CVP/CCVP (CVP : concentration volumique du pigment, CCVP : concentration critique volumique du pigment), de façon à ce que le film ne soit pas trop compact, pour éviter le cloquage, ni trop lâche, pour éviter la pénétration d'ions agressifs (Cl^-).

Principaux inhibiteurs utilisés

- Formulations à base de zinc parmi lesquelles :

— poudre de zinc, qui assure une protection cathodique de l'acier revêtu, à condition que l'extrait sec soit supérieur à 92 % de la masse de la peinture ;
— chromate de zinc, utilisé à cause de sa solubilité dans l'eau ; très efficace dans les peintures sur aluminium, de même que le chromate de strontium.

- Formulations à base de plomb :

— poudre de plomb, dont le mode d'action est complexe et passe probablement par la modification du pH du milieu aqueux au contact de la peinture (alcalinisation) et du métal et une inversion de polarité entre le fer et le plomb, expliquant une protection cathodique du matériau ferreux ;
— oxyde de plomb Pb_3O_4 (minium), de nombreux mécanismes d'action sont proposés : formation de couches mixtes protectrices oxyde PbO - produits de corrosion, formation de savons avec les constituants de la peinture, etc.

- Inhibiteurs non toxiques : les pigments décrits ci-avant présentent une toxicité plus ou moins importante (présence de plomb, ions chromate) ; d'autres pigments actifs sont suggérés, qui sont en général des inhibiteurs classiques : phosphates, molybdates, borates, silicates, molécules organiques diverses. Certains sont utilisés, mais aucun ne présente des caractéristiques (pouvoir inhibiteur, charge pigmentaire) aussi satisfaisantes que les formulations *toxiques*.

3.3.1.2 Pigments inhibiteurs inactifs

Ce sont essentiellement des oxydes de fer, naturels ou synthétiques, dont le rôle est seulement d'ajuster la concentration volumique pigmentaire au voisinage de la concentration critique.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

3.3.2 Inhibiteurs en phase vapeur

Nota : le lecteur pourra se reporter aux références bibliographiques [28] [29].

3.3.2.1 Définition

Ils sont destinés à la protection temporaire des matériaux métalliques placés à l'atmosphère, essentiellement en condition de stockage ou de transport. L'utilisation se fait soit sous forme de papiers d'emballage imprégnés de produit, soit sous forme de poudre, soit par aspersion d'une solution (solvant volatil).

3.3.2.2 Caractéristiques

Les inhibiteurs en phase vapeur (VPI = *vapour phase inhibitor*, ou VCI = *volatile corrosion inhibitor*) sont des sels de base faible azotée : cyclohexylamine, dicyclohéxylamine, guanidine, et d'acide faible : acide nitreux, acide carbonique, acide benzoïque. La partie organique assure la volatilité et un certain pouvoir protecteur, et la partie inorganique ajuste la volatilité, qui doit correspondre à des pressions de vapeur comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} mmHg à la température ordinaire, et assure l'apport de groupements protecteurs (NO_2^-, CO_3^{2-}, Ph-COO^-...).

3.3.2.3 Mécanisme d'action

La molécule inhibitrice est transportée, éventuellement dissociée, vers la surface métallique, où elle agit de différentes façons :

— effet de pH ;

— adsorption conduisant à une hydrophobisation de la surface ;

— effet sur les processus électrochimiques, essentiellement sur le processus anodique : blocage des sites ou passivation.

L'adsorption est plutôt de type chimique, et la molécule est difficile à éliminer ensuite. Malgré cela, l'action protectrice n'est maintenue que si la source de l'inhibiteur est elle-même maintenue dans l'environnement immédiat de la surface métallique.

4. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Nota : le lecteur pourra se reporter aux références bibliographiques [30] [31].

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il ne semble donc pas nécessaire de développer une approche particulière de ces méthodes. Quelques points méritent cependant d'être soulignés.

■ Il faut distinguer entre essais à réaliser :

a) sur une surface métallique propre ;

b) sur une surface déjà recouverte d'un produit de corrosion.

La plupart des essais de laboratoire, en particulier les essais de type électrochimique, sont effectués dans les conditions *a*), ce qui semble en partie justifié par le fait qu'il sera en général très difficile de reproduire, dans des essais artificiels, une couche de produits identique à celle se formant naturellement.

Les essais dans les conditions *b*) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà initié.

■ Il est nécessaire de respecter les rapports entre la surface du métal, le volume du réactif et la concentration de l'inhibiteur, dans la mesure où ce dernier peut être consommé en fonction du temps, la vitesse de consommation dépendant naturellement des rapports indiqués.

■ Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes.

4.1 Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

4.2 Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques $E = f(\lg i)$, permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois se rappeler que :

— les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ces possibilités ;

— le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ).

4.3 Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur.

4.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Elle est généralement effectuée sur électrode tournante de manière à fixer rigoureusement les conditions hydrodynamiques au voisinage du métal. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charge, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion.

Une méthode annexe, la spectroscopie d'impédance électrohydrodynamique, permet d'analyser le rôle de couches superficielles (molécules adsorbées, couches poreuses) dans le fonctionnement de l'inhibiteur.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement

5. Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

— le **taux d'inhibition**, le plus souvent utilisé :

$$\tau\,\% = \frac{u_0 - u}{u_0} \times 100$$

où u_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteur, et u la mesure en présence d'inhibiteur ;

— le **coefficient d'inhibition** :

$$\gamma = \frac{u_0}{u}$$

qui différencie mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevé ;

— la **concentration minimale efficace** (cme), qui ne fait pas référence au comportement du système en l'absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini.

6. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Références bibliographiques

Ouvrages généraux sur les inhibiteurs de corrosion

Comptes rendus des symposiums européens de Ferrare sur les inhibiteurs de corrosion (1962 – 1966 – 1970 – 1975 – 1980 – 1985 – 1990).

[1] ROZENFELD (I.L.). – *Corrosion inhibitors.* McGraw-Hill (1981).

[2] NATHAN (C.C.). – *Corrosion Inhibitors.* NACE (1973).

Références citées dans le texte

[3] HEITZ (E.). – *Monitoring corrosion inhibition in practice.* 4e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 432 (1975).

[4] HAUSLER (R.H.). – *Corrosion inhibition in the presence of corrosion product layers.* 6e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 41 (1985).

[5] DABOSI (I.), DESLOUIS (C.), DUPRAT (M.) et KEDDAM (M.). – *Corrosion inhibitions study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques.* J. Electrochem. Soc., 130 4, p. 761 (1983).

[6] INCORVIA (M.J.) et CONTARINI (S.). – *X-ray photoelectron spectroscopy studies of metal/inhibitor systems : structure and bonding of the iron/amine interface.* J. Electrochem. Soc., 136 9, p. 2493 (1989).

[7] DONAHUE (F.M.) et NOBE (K.). – *Theory of organic corrosion inhibitors. Adsorption and linear free energy relationships.* J. Electrochem Soc., 112 9, p. 886 (1965).

[8] AUGUSTINSKY (U.I.). – *The role of chemical structure of organic compounds in corrosion inhibition.* Conférences « Corrosion 89 », New-Orléans, papier nº 134.

[9] FOKIN (A.V.), POSPELOV (M.V.), LEVICHEV (A.N.), BOCHAROV (B.V.) et GUS'KOVA (O.V.). – *Structure and protective capacity of organic corrosion inhibitors. Diethylalkylamines.* Prot. of Metals, 17, 5, 415 (1981).

[10] PEARSON (R.). – *Hard and soft acids and bases.* J. Am. Chem. Soc., 85 22, p. 3533 (1963).

[11] ARAMAKI (K.) et NISHIHARA (N.). – *Application of the HSAB principle to adsorption behavior of polar organic compounds on oxidized metal surfaces.* 6e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 67 (1985).

[12] HACKERMAN (N.) et MAC CAFFERTY (E.M.). – *Adsorption and corrosion inhibition with flexible organic diamines.* Proceedings 5th International congress on metal corrosion, Tokyo, p. 542 (1972).

[13] FIAUD (C.), BENSARSA (S.), DES AULNOIS (I.) et TZINMANN (M.). – *Inhibiting properties of phosphines against zinc corrosion in acidic media.* Brit. Corr. J., 22 2, p. 109 (1987).

[14] DONAHUE (F.M.), AKIYAMA (A.) et NOBE (K.). – *Electrochemical characteristics of iron in acidic solutions containing ring substituted anilines.* J. Electrochem. Soc., 114 1006 (1967).

[15] ANTROPOV (L.I.). – *Formal theory of organic corrosion inhibitors.* Prot. of Metals, 13, 4, p. 323 (1977).

[16] LARKIN (B.M.) et ROZENFELD (I.L.). – *Mechanism of action of corrosion inhibitor with anions of the MeO_4^{p-} type.* Prot. of Metals, 17, 4, 329 (1981).

[17] NATHAN (C.C.) et DELLA ROCA (C.). – *Dangerous inhibitors and pitting.* 4e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 294 (1975).

[18] FOROULIS (Z.A.). – *Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry.* Werk. u. Korrosion, 3, 121 (1982).

[19] DUPIN (P.), DE SAVIGNAC (A.) et LATTES (A.). – *Hydrophobie et comportement inhibiteur de corrosion de quelques substances organiques azotées : corrélation propriétés-structure.* Informations Chimie, 228/229, p. 169 (1982).

[20] SCHMITT (G.). – 6e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, suppl. 8 (1985).

[21] SCHMITT (G.). – *Application of inhibitors for acid media.* Brit. Corr. J., 19, 4, 165 (1984).

[22] BARDASZ (E.A.). – *Corrosion control in petrochemical industry.* 6e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 1331 (1985).

[23] SUZUKI (K.), KOUNO (T.), SATO (E.) et MURATA (T.). – Corrosion, 38, 7, 384 (1982).

[24] MERCER (A.D.). – *The properties of carboxylates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions.* 5e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 563 (1980).

[25] TURGOOSE (S.). – *The relevance of the stability of basic ferric benzoate to the inhibition by benzoate of the corrosion of iron.* 6e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 1041 (1985).

[26] KOUDELA (M.), SANCHEZ (J.) et AUGUSTINSKY (J.). – *On the nature of surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions.* J. Electrochem. Soc., 129, 6, p. 1186 (1982).

[27] NANCOLLAS (G.H.). – *Phosphate precipitation in corrosion protection : reaction mechanisms.* Corrosion, 39, 3, 77 (1983).

[28] FIAUD (C.) et MAURIN (G.). – *Atmospheric corrosion and its inhibition.* 5e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 1223 (1980).

[29] MIKSIC (B.A.). – *Vapour phase inhibitors.* 5e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 217 (1980).

[30] MERCER (A.D.). – *Testing techniques in corrosion inhibition.* 6e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 729 (1985).

[31] CAPRANI (A.), EPELBOIN (I.), MOREL (P.) et TAKENOUTI (H.). – *Application des méthodes électrochimiques à l'étude des inhibiteurs de corrosion.* 4e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 517 (1975).

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion - Vieillissement